

Referate

(zu No. 5; ausgegeben am 24. März 1890).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Künstliche Darstellung des Malachits, von A. de Schulten (*Compt. rend.* 110, 202—204). Eine Lösung von gefälltem Kupfercarbonat in Ammoniumcarbonat wird 8 Stunden lang im Wasserbade erhitzt: die Flasche muss bis zum Halse gefüllt sein und das verdunstete Wasser von Zeit zu Zeit erneuert werden, damit die Verdunstung des Ammoniumcarbonats nur langsam vor sich geht. Während dieser Verdunstung scheidet sich Kupfercarbonat als grüne Kruste ab und bedeckt sich letztere allmählich mit grünen, gut ausgebildeten Krystallen, welche nach Zusammensetzung ($2\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Dichte, Härte, sowie krystallographischen und optischen Eigenschaften mit Malachit übereinstimmen.

Gabriel.

Ueber die Verbindungen der Alkalimetalle mit Ammoniak, von Joannis (*Compt. rend.* 110, 238—240). Wie Verfasser kürzlich gezeigt hat (*diese Berichte* XXIII, Ref. 12 u. 79), bleibt die Spannung einer Lösung von Natrium in Ammoniak bei 0° constant gleich 170 mm (nach neueren Beobachtungen = 169.7 mm) von dem Augenblick an, wo auf 1 Na nur noch höchstens 5.3 NH_3 vorhanden sind. Nunmehr hat sich ergeben, dass auch bei anderen Temperaturen der Druck gleich bleibt: er beträgt z. B. bei -10° etwa 117 mm (116.9—117.3) und bei $+22.4^\circ$ etwas über 371 mm (371.22—371.87). Auch Kaliumammonium und seine gesättigte Lösung zeigen bei gleichen Temperaturen (0° und 8.44°) gleichen Druck (vergl. Bakhuis-Roozeboom, *diese Berichte* XXIII, Ref. 80).

Gabriel.

Ueber Verbindungen des Ammoniaks und Phosphorwasserstoffs mit Chlor- und Bromsilicium, von Besson (*Compt. rend.* 110, 240—242). Während Chlorsilicium und Ammoniakgas, wie bereits Persoz gezeigt hat, eine Verbindung $\text{SiCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ geben, bildet sich

aus Siliciumbromid ein Körper $\text{SiBr}_4 \cdot 7 \text{NH}_3$, welcher farblos und amorph ist und sich mit Wasser zersetzt. — Phosphorwasserstoff wirkt auf Chlorsilicium bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, während bei -50° mehr als 40 Volume des Gases verschluckt werden, wobei eine noch nicht bei -60° erstarrende Lösung entsteht; eine krystallisirte Verbindung beider Körper bildet sich dagegen, wenn man sie im Cailletet'schen Rohre erst zusammenpresst und dann den Druck vermindert: alsdann erscheinen bei $+10^\circ$ und 20 Atm. an den Wandungen farblose Krystalle, welche bei $+10^\circ$ und 15 Atm. verschwinden. Ferner entsteht die krystallinische Phosphorwasserstoffverbindung lediglich durch Abkühlung (-35°) aus dem Dampf des Chlorides und niemals in Berührung mit den flüssigen Antheilen des Chlorides. — Auch mit Bromsilicium vermag Phosphorwasserstoff unter gewissen Umständen sich zu einer festen Verbindung zu vereinigen. Gabriele.

Ueber die Rolle gewisser fremder Stoffe im Eisen und Stahl, von F. Osmond (*Compt. rend.* 110, 242—244). Eisen ist bekanntlich polymorph; wenn sich elektrolytisches Eisen (0.08 pCt. Kohle enthaltend) langsam abkühlt, so tritt zweimal eine Wärmeentwicklung ein; die eine (a_3) bewirkt, dass das Thermometer ziemlich lange auf 855° stehen bleibt, die andere (a_2) setzt weniger scharf ein und zeigt ein Maximum bei 730° . a_3 beruht auf einer Umwandlung des β -Eisens in α -Eisen; a_2 scheint das Ende dieser Umwandlung anzugeben, welche in den kohlereicheren Antheilen des Eisens durch den Kohlegehalt verlangsamt wird. Endlich beobachtet man während der Abkühlung kohlenstoffhaltigen Eisens noch eine dritte Wärmeentwicklung (a_1), welche auf einer Zustandsänderung des Kohlenstoffs beruht und von Barrett Recalescenz genannt worden ist. Diese drei kritischen Punkte a_1 , a_2 und a_3 liegen nicht fest: mit wachsendem Kohlenstoffgehalt sinkt a_3 bis auf a_2 , dann fallen beide gleichzeitig und erreichen a_1 , welches seinerseits steigt. Auch durch andere Elemente wird die Lage der drei Punkte beeinflusst, wie eine frühere Arbeit des Verfassers (*Compt. rend.* 4. April 1887) und die vorliegende Untersuchung zeigt, welche von dem Einflusse des Bors, Nickels, Kupfers, Siliciums, Arseniks und Wolframs handelt. Gabriele.

Ueber Lussatit, ein neues, aus krystallisirter Kieselsäure bestehendes Mineral, von Er. Mallard (*Compt. rend.* 110, 245—246). In den Bitumenlagern von Lussa bei Pont-du-Chateau findet man durchsichtige Quarzkrystalle in einer fast milchfarbenen Umhüllung, welche faserig-blättrige Structur besitzt, so zwar, dass die Fasern senkrecht zur Oberfläche des Krystalls stehen. Diese Fasern unterscheiden sich im optischen Verhalten von Quarz und Chalcedon, haben die Dichte 2.04 und den Brechungsindex 1.446 für den Strahl D. Beim Glühen verliert die Substanz, ohne ihr optisches Verhalten zu

ändern, Wasser (7.9—8.3 pCt.), welches daher vielleicht aus beigemischtem Opal herrührt.

Gabriel.

Ueber das Emissionsspectrum des Ammoniaks, von G. Magnanini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1889, I. Sem., 900—908). Das Spectrum einer in Sauerstoffgas brennenden Ammoniakflamme wird untersucht und in einer sehr umfangreichen Tabelle über Wellenlänge, Intensität und Gestaltung aller zum Theil zu Banden vereinigten Linien von der Wellenlänge 6666—4492 frühere Beobachtungen durch genaue Messungen vervollständigt (siehe auch *diese Berichte* XXII, Ref. 723). Das so erhaltene Ammoniak spectrum ist viel umfangreicher und mannigfaltiger als das mittelst des elektrischen Stromes erhaltene. Beim Vergleich des Spectrums von brennendem Ammoniak mit den Spectren von Aethylamin und Trimethylamin wird bei geeigneter Sauerstoffzufuhr neben dem Swan'schen Spectrum verbrennender gasförmiger organischer Verbindungen auch das Ammoniak spectrum, wenngleich nur sehr schwach, sichtbar. Ein Vergleich des Ammoniak spectrum mit dem zweiten Spectrum des Wasserstoffs ergibt, dass eine grosse Anzahl der Linien in beiden in Bezug auf ihre Lage sehr genau übereinstimmen, während dies in Bezug auf ihre Intensität und ihr sonstiges Aussehen (sie sind meist mehr oder weniger verwaschen) nicht der Fall ist. Ob diese Uebereinstimmung in der That eine so grosse ist, oder ob die Beobachtungen nur zufällig so genaue Uebereinstimmung ergeben haben, in der That also nur eine grosse Aehnlichkeit, keine vollkommene Coïncidenz beider Spectren vorhanden sei, glaubt Verfasser weiteren Untersuchungen mit einem Apparat von grösserer Dispersion, als es der seine war, überlassen zu müssen.

Foerster.

Ueber das Absorptionsspectrum des Nitrosylchlorids, von G. Magnanini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct.* 1889, I. Sem., 908—911; siehe auch *diese Berichte* XXII, Ref. 722). Reines Nitrosylchlorid, aus überschüssigem Phosphorpentachlorid und Natriumnitrit, wurde an einer 49 cm langen Glasröhre untersucht, die an beiden Enden aufgeblasen war, so dass möglichst ebene und parallele Grenzflächen entstanden. Das Spectrum nähert sich dem der Flüssigkeiten, indem es ein Bandenspectrum ist, das sich nicht in ein Linienspectrum auflösen lässt. Es besteht aus 3 Banden in Roth, von denen die mittelste die stärkste ist. Dann folgen im äussersten Grün drei schwächere Banden. Von der Wellenlänge 5268 an steigt die Absorption bis 5203, um von da an für den brechbareren Theil des Spectrums eine totale zu werden. Die Wellenlängen, innerhalb deren die 6 charakteristischen Banden liegen, sind:

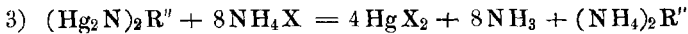
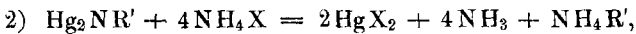
{6228	{6063	{5898	{5634	{5532	{5411
{6133	{5970	{5843	{5600	{5481	{5363

Foerster.

I. Ueber einige neue Quecksilberammoniumverbindungen.

II. Erkennung der Quecksilberammoniumverbindungen, von L. Pesci (*Gazz. Chim.* XIX, 509—526). I. Auf Zusatz von Ammoniak zu einer Quecksilberbromidlösung erhält man nicht, wie bei Gmelin (III, S. 832) zu finden, einen weissen Niederschlag, sondern einen gelben, wohl Hg_2NBr , NH_4Br , welcher sich in Berührung mit Wasser langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller in der Wärme unter Abgabe von Bromammonium und unter Annahme einer pomeranzengelben Färbung zersetzt, indem seine Zusammensetzung sich mehr und mehr dem Merkurammonbromid Hg_2NBr nähert. Durch Einwirkung von überschüssigem Ammoniumcarbonat auf Quecksilberbromidlösung erhält man die Verbindung $4\text{Hg}_2\text{NBr}$, $5\text{NH}_4\text{Br}$ in mikroskopischen, durchscheinenden Nadelchen, welche von Wasser ebenso wie die vorige Verbindung zersetzt werden und daher mit Ammoniumcarbonat gewaschen werden müssen. Der Körper löst sich leicht in concentrirter und verdünnter Salzsäure, nicht in Salpetersäure; Schwefelsäure zersetzt ihn zu Bromquecksilber. Beim Erhitzen zersetzt er sich, ohne zu schmelzen, indem Ammoniak entweicht, und mehrere noch näher zu studirende Sublimationsproducte entstehen. Beim Erwärmen mit Alkalihydraten geht der Körper über in Merkurammonbromid, Hg_2NBr , das auch beim Behandeln von Millon's Base mit verdünnter Bromwasserstoffsäure entsteht. Es ist ein hellgelbes, wasserfreies, in Wasser unlösliches Pulver, das sich in Salzsäure leicht, nicht aber in Salpetersäure löst. Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen, indem ein wenig Ammoniak und ein Sublimat entsteht, in dem das metallische Quecksilber vorwaltet. Wenn man Merkurammoniumbromid oder den Körper $4\text{Hg}_2\text{NBr}$, $5\text{NH}_4\text{Br}$ mit einer Lösung von Bromammonium kurze Zeit bei Siedehitze digerirt, so scheiden sich aus dem Filtrat beim Erkalten mikroskopische, anscheinend rhomboëdrische, durchscheinende Kryställchen, Hg_2NBr , $3\text{NH}_4\text{Br}$, ab — also analog dem weissen, schmelzbaren Präcipitat (vergl. Rammelsberg, *diese Berichte* XXII, 162c). Man erhält denselben Körper durch Einwirkung von Ammoniak auf eine Lösung von Bromquecksilber — Bromammonium, oder durch alkoholisches Ammoniak auf eine alkoholische Lösung von Bromquecksilber. In letzterem Falle ist der Körper amorph. Bei etwa 180° schmilzt er unter Ammoniakentwicklung zu einer gelblichen Flüssigkeit. Bei weiterem Erhitzen erhält man zwei Sublimate: ein leichtes, weisses Pulver und durchscheinende Tröpfchen, die alsbald krystallinisch erstarren. Beide Substanzen sollen demnächst näher untersucht werden. Der Körper Hg_2NBr , $3\text{NH}_4\text{Br}$ löst sich leicht in Salzsäure; Schwefelsäure zersetzt ihn zu Quecksilberbromid; durch Alkalien geht er in Merkurammonbromid über. — II. Alle soeben beschriebenen Verbindungen reagiren ebenso wie andere, vielleicht

alle, Merkurammoniumverbindungen mit den Lösungen von Chlor-, Brom- oder Jodammonium, indem sie sich darin unter Ammoniakentwicklung zu Doppelsalzen der Quecksilberhalogenide mit den Ammoniumhalogeniden auflösen. Das entweichende Ammoniak konnte bestimmt werden, indem die Reaction unter einer Glocke angestellt wurde, in der über dem Digestionsgefäß ein Schälchen mit gemessener Normaloxalsäure aufgestellt war. Als die Reaction in dieser Weise bei einer Reihe von Merkurammoniumverbindungen quantitativ durchgeführt wurde, ergab sich, dass für jedes Radical $\text{Hg}_2\text{N} - 4$ Moleküle Ammoniak in Freiheit gesetzt werden nach folgenden Gleichungen:



(dabei ist X ein Halogen, R' und R'' ein ein- resp. zweiwerthiger Säurerest). Diese Reaction ist somit ein Mittel, sowohl zu erkennen, ob in einer Verbindung Merkurammoniumverbindungen vorliegen, als auch dazu, die Menge des in dieser Form darin enthaltenen Stickstoffs zu bestimmen. Vor der bisherigen Methode, die Constitution von Ammoniumquecksilberdoppelverbindungen zu ermitteln, die darauf beruht, dass Alkali nur den in Form eigentlicher Ammoniumsalze vorhandenen Stickstoff in Freiheit setzt, verdient jene Form insofern den Vorzug, als mitunter in Verbindungen, welche nur eigentlichen Ammoniumstickstoff enthalten, wie z. B. HgCl_2 , NH_4Cl ; HgCl_2 , $2\text{NH}_4\text{Cl}$; etc., Alkalien zunächst eine theilweise Umwandlung in Merkurammonverbindungen veranlassen, und somit verhindert wird, dass aller Stickstoff als Ammoniak entweicht. Die vom Verfasser nach seiner Methode ausgeführten Bestimmungen haben sehr befriedigende Resultate ergeben.

Foerster.

Die Wirkung des Lichtes auf Chlorsilber, von Romyn Hitchcock (*Americ. Chem. Journ.* 11, 474—480). Glasstreifen, auf welchen eine dünne Schicht Chlorsilber eingetrocknet war, wurden in einer Glasröhre, durch welche ein Strom Wasserstoffgas hindurchging, dem directen Sonnenlichte ausgesetzt. Das austretende Wasserstoffgas durchstrich mehrere U-Röhren mit Silbernitratlösung, welche während des Versuches sorgfältig gegen das Licht geschützt waren. Es ergab sich durch Wägung der Glasstreifen nach dem Versuche, sowie durch Bestimmung des in den U-Röhren auftretenden Chlorsilbers, dass zwischen 4—5 pCt. Chlor frei geworden waren. Wurde ein Streifen mit völlig trockenem Chlorsilber unter einer Glasglocke dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, ohne dass ein Luftstrom die Glocke passirt, oder eine Vorkehrung zur Absorption des Chlors getroffen war, so war selbst nach einer Stunde kaum eine Veränderung der Farbe

merkbar. Sobald man jedoch einen Tropfen destillirtes Wasser auf einen der Streifen brachte, trat im Sonnenlichte unmittelbar die Farbenveränderung ein. Als der Versuch etwa 2 Tage angedauert hatte, hatte das Chlorsilber 6 pCt. an Gewicht verloren. Bei einem der Versuche gelang es, nachdem das Chlorsilber belichtet war, mittels verdünnter warmer Salpetersäure der Masse eine beträchtliche Menge Silber zu entziehen.

Schertel.

Beobachtungen über die Gegenwart von Salpetrigsäure in der Luft, von L. Illosvay (*Bull. soc. chim.* [3] 2, 666—667). Wäscht man den Morgenthau von Blättern und Gräsern, so lässt sich in demselben Salpetrigsäure nachweisen; unter Tages konnte nur bei feuchter Luft und bedecktem Himmel Salpetrigsäure in dem Waschwasser gefunden werden. Auch Ammoniak war nachweisbar. Wenn Sand, leichter Sandboden und humusreicher fetter Boden ausgeglüht, gewaschen, in reiner Luft bei 100° getrocknet und dann befeuchtet an einem vor Regen geschützten Orte der Luft 12 Stunden ausgesetzt wurden, gab das Wasser, mit welchem man diese Erden wusch, starke Reaction auf Salpetrigsäure (namentlich dasjenige aus dem fetten Boden) und deutliche Reaction auf Salpetersäure; von Ammoniak liessen sich nur schwache Spuren erkennen. Füllte man die feuchten Erden in Glasröhren und leitete darüber 6 Tage und Nächte gewaschene feuchte Luft, so konnten in denselben nicht einmal Spuren von Salpetrigsäure erkannt werden; liess man jedoch gewöhnliche atmosphärische Luft 26 Stunden lang hindurchgehen, so fand man eine sehr starke Reaction auf Salpetrigsäure in den Erden.

Schertel.

Organische Chemie.

Einwirkung des Aethylmalonylchlorids auf Aethylbenzol bei Gegenwart von Chloraluminium, von A. Béhal und V. Auger (*Compt. rend.* 110, 194—197). 200 g Aethylbenzol und 45 g Aethylmalonylchlorid werden mit 100 g Chloraluminium (in Portionen zu je 20 g) versetzt und das Gemisch ebenso wie früher (*diese Berichte* XXIII, Ref. 143) behandelt. Dabei gewinnt man eine (später zu beschreibende) Säure, welche rothe Salze bildet, ferner *m*-Diäthylbenzol (Sdp. 180—181° bei 766 mm Druck, Dichte 0.8812 bei 0°, Brechungscoefficient 1.472 bei 14°, oxydirbar zu *m*-Phtalsäure) und schliesslich Aethyldiäthylbenzoylmethan, $(C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2 CH(C_2H_5)$,